

## PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

**Publication number:** KR20030008484

**Publication date:** 2003-01-29

**Inventor:** CHOI JUN HYEOK (KR); HAN GUK HYEON (KR); KIM JANG HUN (KR)

**Applicant:** KOLON INC (KR)

**Classification:**

- International: G03F7/027; G03F7/027; (IPC1-7): G03F7/027

- European:

**Application number:** KR20010043145 20010718

**Priority number(s):** KR20010043145 20010718

[Report a data error here](#)

### Abstract of KR20030008484

**PURPOSE:** A photosensitive resin composition is provided, to improve the fine line adhesion without deterioration of the resolution or to improve the resolution without deterioration of the fine line adhesion. **CONSTITUTION:** The photosensitive resin composition comprises a binder polymer, a photopolymerizable monomer containing a polyfunctional [alpha],[beta]-unsaturated carbonyl derivative compound, and a photoinitiator. The polyfunctional [alpha],[beta]-unsaturated carbonyl derivative compound comprises phenoxy alkyls or phenoxy polyethers represented by the formula 1 or 2 and is diacrylate or triacrylate having a methacrylate group at the terminal or polyurethane acrylate. In the formulas 1 and 2, R1 and R2 are the same or different each other and are H or methyl group; Y is a polyethylene glycol derivative, polypropylene derivative, a copolymer derivative of polyethylene-propylene, alkyl, and polyurethane derivative substituted with phenoxy alkyl or phenoxy polyethylene glycol; and R3 is H or methyl group.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

# (19)대한민국특허청(KR)

## (12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.  
H01M 4/02 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년10월17일  
(11) 등록번호 10-0635684  
(24) 등록일자 2006년10월11일

(21) 출원번호	10-2000-7012042	(65) 공개번호	10-2001-0043145
(22) 출원일자	2000년10월30일	(43) 공개일자	2001년05월25일
번역문 제출일자	2000년10월30일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/006895	(87) 국제공개번호	WO 1999/57770
국제출원일자	1999년03월29일	국제공개일자	1999년11월11일

(81) 지정국      국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장	60/083,947	1998년05월01일	미국(US)
	09/139,601	1998년08월25일	미국(US)

(73) 특허권자      폴리플러스 배터리 컴퍼니  
미국, 캘리포니아 94710, 버클리, 피프쓰 스트리트 2431, 스위트 비

(72) 발명자      비스코,스티브제이.  
미국,캘리포니아94703,버클리,2336캘리포니아스트리트

창,폴로리스와이.  
미국,캘리포니아94593,월너트크리크,342망그로브웨이

(74) 대리인      강명구  
강석용

실사년 : 제11년

## (54) 유리 보호층이 있는 캡슐화된 리튬 전극 형성방법

### 요약

본 발명의 활성금속 전극 제조방법은 보호층상에 리튬 또는 기타 활성금속 전극을 침전시키는 단계를 포함한다. 보호층은 활성금속이온을 전도하는 유리질 또는 비정질 재료이다. 보호층은 착탈식 웹 캐리어나 폴리머 전해질층과 같은 기질상에 침전될 수 있다. 마지막으로 전류 콜렉터가 리튬에 부착된다.

### 대표도

### 도 2a

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 배터리에 사용하는 음극(예, 리튬-황 배터리에 사용하는 리튬 전극)에 관계한다. 특히, 본 발명은 얇은 유리질 또는 비정질 보호층을 갖는 알카리금속 전극 형성방법에 관계한다.

#### 배경기술

이론적으로, 몇가지 알카리금속 전극은 매우 높은 에너지 밀도의 배터리를 제공할 수 있다. 리튬의 낮은 당량 때문에 배터리 전극 성분으로서 유용하다. 리튬은 니켈 및 카드뮴과 같은 배터리 표준보다 단위 부피당 큰 에너지를 제공한다. 불행히도 아직까지 재충전 가능한 리튬 금속 배터리는 성공적이지 못하다.

재충전 가능한 리튬 금속 배터리의 실패는 셀 사이클링 문제 때문이다. 반복된 충전 및 방전 사이클시 리튬 금속 전극으로부터 리튬 "수지상 돌기(dendrites)"가 점차 성장하여 결국 양극과 접촉한다. 이것은 배터리의 내부 단락을 야기시켜서 비교적 짧은 사이클 후 배터리를 쓸모 없게 만든다. 사이클동안 리튬 전극은 음극으로부터 떨어질 수 있는 "이끼진" 침전물을 성장시킴으로써 배터리 용량이 감소된다.

액체 전해질 시스템에서 리튬의 불량한 사이클링 양태 문제를 해결하고자 일부 연구자들은 리튬 음극의 전해질 대면을 "보호층"으로 코팅할 것을 제안하였다. 이러한 보호층은 리튬 이온을 전도하지만 동시에 리튬 전극 표면과 벌크 전해질간의 접촉을 방지해야 한다. 보호층을 적용하기 위한 수많은 기술은 성공하지 못했다.

일부 리튬 금속 보호층은 리튬과 접촉하는 셀 전해질내 화합물과 리튬 금속간의 반응에 의해 그 자리에서 형성된다. 이렇게 형성된 보호막의 대개는 배터리 조립 후 제어된 화학반응에 의해 성장된다. 일반적으로 이러한 필름은 다공성 형태를 가지므로 일부 전해질이 노출된 리튬 금속 표면으로 침투할 수 있다. 따라서 이들은 리튬 전극을 적절하게 보호할 수 없다.

다양한 예비형성 리튬 보호층이 고려되었다. 예컨대 미국특허 5,314,765(Bate, 1994, 5, 24)는 스퍼터링된 포스포러스 옥시 나이트라이드("LIPON")또는 관련 재료로 된 얇은 필름을 포함한 리튬 전극의 ex situ 제조 기술을 발표한다. LIPON은 실리콘상에 제조되어 집적회로에 전력을 제공하는데 사용되는 고체상태 리튬 마이크로배터리용 전해질로서 연구된 유리질 단일 이온 도체(리튬 이온 전도)이다(미국특허 5,597,660, 5,567,210, 5,338,625, 5,512,147, Bate).

보호된 리튬 전극의 in situ 및 ex situ 제조시 매끈하고 깨끗한 리튬원에서 시작하여 그 위에 보호층을 침전시켜야 한다. 불행히도 시판 리튬은 필요한 보호층의 두께 정도인 표면 거칠기를 가진다. 다시 말하자면 리튬 표면은 보호층 두께만큼 큰 용기 및 틈새를 가진다. 결과적으로 대부분의 침전공정은 리튬 표면상에 접촉성 무-갭 보호층을 형성할 수 없다.

따라서 현재의 리튬 배터리 기술은 리튬 음극을 보호하는 효과적인 메커니즘이 여전히 부족하다.

## 발명의 요약

본 발명은 보호층을 갖는 활성 금속 전극 형성방법을 제공한다. 활성금속은 전극으로 사용될 때 보호층으로부터 이들을 얻을 수 있는 금속을 포함한다. 이 방법은 금속층상에 보호층을 침전시키지 않고 리튬 또는 기타 활성 금속 전극을 제조한다. 이 공정동안 리튬 또는 활성금속에 전류 콜렉터가 부착될 수 있다.

본 발명의 활성 금속 전극 제조방법은 다음 단계를 포함한다: (a) 기질상에 유리질 또는 비정질 보호층을 형성하고; (b) 보호층상에 제 1 활성금속층을 침전시키고; (c) 제 1 활성금속층상에 전류 콜렉터를 제공하는 단계. 보호층은 활성금속이온에 대해 전도성인 불투과성층을 형성한다. 한 구체예에서 활성금속은 리튬이고 보호층은 리튬 이온을 전도하는 단일 이온 도체이다.

기질은 구리, 주석, 아연, 알루미늄 및 철층을 포함하는 착탈식 웹 캐리어와 같은 희생층일 수 있으며, 그 위에 보호층이 형성된다. 혹은 기질은 고체 또는 겔 전해질(예, 폴리머 전해질)과 같은 배터리 성분일 수 있다. 전극/전해질 라미네이트가 형성된 후 양극과 조합되고 포장되어 배터리를 형성한다.

물리적 침전(스퍼터링) 또는 화학적 증착 공정(예, 플라즈마 증진된 화학적 증착)에 의해 기질상에 보호층이 형성된다. 또한 알칼리 금속이 물리적 또는 화학적 증착 공정에 의해 침전될 수 있다. 한 구체예에서 활성금속은 증착된 알칼리금속이다.

본 방법은 전극의 나머지를 전류 콜렉터에 부착하는 단계를 포함한다. 한 방법에서 예컨대 증착에 의해 전류 콜렉터는 제 2 활성금속층과 함께 제 2 활성금속층을 제 1 활성금속층(보호층에 부착된)에 결합시킴으로써 제 2 활성금속층이 나머지 전극과 조합된다.

본 발명은 다음을 특징으로 하는 부분 제조된 배터리 셀에 관계한다: (a) 전류 콜렉터; (b) 유리질 또는 비정질 보호층; (c) 전류 콜렉터와 보호층 사이에 제공된 활성금속층; (d)알칼리 금속층을 맞은편에서 보호층상에 제공된 겔 또는 고체 전해질. 보호층은 활성금속 이온에 대해 전도성인 단일 이온 도체인 불투과성층을 형성한다.

한 구체예에서 전류 콜렉터는 구리, 니켈, 스텐레스강 및 아연과 같은 금속층이다. 또다른 구체예에서 전류 콜렉터는 금속화된 플라스틱 쉬이트이다.

활성금속이 리튬일 경우에 보호층은 리튬 이온에 대해 전도성이어야 한다. 리튬 이온에 전도성인 보호층 물질은 규산 리튬, 붕산 리튬, 알루미늄산 리튬, 인산 리튬, 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드, 리튬 실리코솔파이드, 리튬 보로솔파이드, 리튬 알루미늄솔파이드 및 리튬 포스포솔파이드를 포함한다. 보호층 물질의 예는  $6\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-LiCO}_3\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiI-Li}_2\text{O-SiO}_2$ , 및  $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z(\text{LiPON})$ 이다. 보호층은 50 옴스트롬 내지  $5\mu\text{m}$ (특히  $500\text{\AA}\sim 2000\text{\AA}$ )의 두께를 가진다. 보호층은 알칼리 금속 이온에 대해  $10^{-8}$  내지  $10^{-2}(\text{옴}\cdot\text{cm})^{-1}$ 의 전도도를 가진다.

부분 제조된 배터리 셀은 완성된 1차 또는 2차 배터리로 조립된다. 1차 배터리의 예는 리튬 망간 2산화물 배터리, 리튬  $(\text{CF})_x$  배터리, 리튬 티오닐 클로라이드 배터리, 리튬 황 2산화물 배터리, 리튬 철 솔파이드 배터리( $\text{Li/FeS}_2$ ), 리튬 폴리아닐린 배터리, 및 리튬 요오드 배터리를 포함한다. 2차 배터리의 예는 리튬-황 배터리, 리튬 코발트 산화물 배터리, 리튬 니켈 산화물 배터리, 리튬 망간 산화물 배터리, 및 리튬 바나듐 산화물 배터리를 포함한다. 리튬 이외의 활성금속을 사용하는 다른 배터리도 사용될 수 있다. 이들은 다른 알칼리금속, 알칼리토금속(예, 마그네슘) 및 전이금속을 포함한다.

## 도면과 간단한 설명

도 1 은 예비형성된 보호층상에 리튬층을 형성하는 단계를 포함한 본 발명의 제 1 구체예에 따라 제조된 리튬 전극을 보여준다.

도 2 는 예비형성된 전류 콜렉터와 보호층상에 리튬층을 형성하고 두 개의 리튬층을 결합하는 단계를 포함한 본 발명의 제 2 구체예에 따라 제조된 리튬 전극을 보여준다.

도2b 는 제 2 구체예의 리튬 전극을 포함하며 보호층이 전해질층상에 예비형성된 본 발명의 제 3 구체예에 따라 제조된 리튬 전극을 보여준다.

도 3 은 본 발명의 전극으로 형성된 배터리의 블록선도이다.

\* 부호설명

10,200 리튬 전극 12 이형제층

14 웹 캐리어 16 유리층

18 리튬층 202 전류 콜렉터 라미네이트

204 보호층 라미네이트 260,210 리튬층

208 전류 콜렉터 254 전해질 라미네이트

256 전해질층 258 유리층

262 웹 캐리어 310 셀

312 음의 전류 콜렉터 314 음극

316 전해질 영역 318 양극

320 양의 전류 콜렉터

발명의 상세한 설명

제조방법

본 발명이 리튬 시스템에 대해 설명될지라도 다른 활성금속 배터리 시스템(예, 알칼리금속, 알칼리토금속 및 전이금속 음극을 갖는 배터리)에도 적용된다.

도 1, 2a 및 2b 는 본 발명의 제조공정을 보여준다. 도 1에서 리튬 전극(10)은 다음 방식에 따라 라미네이트로서 제조된다. 초기에 얇은 이형제층(12)이 증착에 의해 웹 캐리어(14)상에 침전된다. 웹 캐리어와 이형제는 매우 매끈한 표면을 가져야 한다. 이형제 침전후 스퍼터링 또는 화학 증착과 같은 공정에 의해 이형제층(12)상에 유리질 또는 비정질 단일 이온 도체(16)가 침전된다. 유리층(16)은 완성된 전극에서 보호층으로 작용하며 전극에 사용된 활성금속(예, 리튬)의 이온을 전도하는 단일 이온 도체이다. 보호층(16)은 매우 매끈한 표면상에 침전되므로 보호층 역시 매끈하고 연속적이다.

보호층이 형성된 후 리튬층(18)(또는 기타 활성금속층)이 증착에 의해 보호 유리층(16)상에 침전된다. 이후에 증착등에 의해 리튬층(10)상에 전류 콜렉터(예, 1000Å~1μm 두께의 구리층)가 형성된다. 마지막으로 보호층/리튬층/전류 콜렉터 라미네이트가 캐리어(14)에서 벗겨지고 이형제층(12)이 제거된다.

결과의 구조물은 "캡슐화된 전극"이라 칭할 수 있다. 리튬이 보호층과 전류 콜렉터내에 캡슐화되므로 리튬 금속 전극의 경우 통상 필요한 주의없이도 운송, 저장 및 취급될 수 있다.

전체 공정은 진공하에서 연속으로 수행된다. 이것은 라미네이트의 각층 형성시 높은 제조속도와 청정한 표면을 보장한다. 다양한 단계(이형제층 형성, 보호층 형성, 리튬층 형성, 전류 콜렉터 형성)는 상이한 단계에서 순차적으로 수행된다. 웹이 각 연속 지대를 통과할 때 새로운 층이 그 위에 형성된다.

웹 캐리어는 일련의 침전 반응기를 통한 전극 라미네이트 연속 제조물을 지탱하므로 고온과 넓은 압력 범위를 견뎌야 한다. 웹 재료는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리염화비닐(PVC), 폴리에틸렌 및 폴리아미드와 같은 플라스틱을 포함한다. 웹 캐리어는 금속 및 유리 침전 단계의 라인 속도에서 웹을 취급하기에 적합한 두께 및 인장강도를 가져야 한다.

이형제는 후속 형성된 전극을 웹 캐리어로부터 탈형시키는데 필요하다. 이형제층 선택은 사용된 웹 캐리어 및 보호층의 종류에 달려있다. 적당한 이형제는 당해분야에서 공지된다. 한 구체예에서 이형제층은 침전 또는 스퍼터링에 의해 형성된 50Å 구리 필름이다. 이형제는 이형 성질을 유지하면서 가능한 얇아야 하며 타겟 배터리 환경에서 쉽게 용해되어야 한다. 구리 이형제의 경우에 두꺼운 구리 이형제 필름은 유리층으로의 이온 전달을 차단시킬 수 있다. 그러므로 얇은 Cu 층이 바람직하며 배터리 환경에서 얇은 구리층은 부식 또는 용해에 의해 제거되면 유리층이 배터리 전해질에 노출된다.

결과와 캡슐화된 전극(10)은 전류 콜렉터(20)와 보호층(10)사이 샌드위치된 리튬 금속층(18)을 포함한다. 리튬층은 보호층 이후에 형성되므로(종래의 공정에서는 거친 리튬 표면에 보호층이 침전된다) 보호층은 품질이 우수하다. 즉, 보호층은 본 발명에 따라 제조될 경우 갭이 없고 점착성이다. 스퍼터링 침전된 유리필름두께(300 내지 1500 Å)에 비해 리튬 필름의 표면 거칠기가 크므로 리튬 필름상에 유리를 스퍼터링 침전시키는 것은 어렵다.

도2a는 본 발명의 또다른 구체예를 보여준다. 여기서 리튬(또는 다른 활성 금속)은 두 부위에 침전된다: 예비형성된 보호층상의 제 1 부위와 예비형성된 전류 콜렉터상의 제 2 부위. 부분 제조된 리튬 전극(200)은 두 가지 주 성분을 포함한다: 전류 콜렉터 라미네이트(202) 및 보호층 라미네이트(204) 이들은 각각 리튬층을 포함한다. 두 개의 라미네이트가 정렬되어서 각각의 리튬층이 서로 대면하고 결합되어서 라미네이트 전극에서 단일 리튬층을 형성한다. 리튬층 형성 후 곧바로 결합이 이루어지고 리튬 침전 및 결합이 진공에서 수행되므로 리튬 표면은 깨끗하고 쉽게 결합한다.

보호층 라미네이트(204)는 캐리어(14), 이형제층(12) 및 보호층(16)을 포함한다. 추가로 라미네이트(204)는 증착에 의해 보호층(16)상에 형성될 수 있는 리튬층(206)을 포함한다. 리튬은 두 개의 층으로서 제공되므로 층(206)의 리튬 두께는 제 1 구체예의 층(18)에서 리튬의 두께보다 적다.

전류 콜렉터 라미네이트(202)는 전류 콜렉터(208)와 리튬층(210)을 포함한다. 전류 콜렉터(208)는 매끈한 금속 쉬이트 또는 금속화된 플라스틱 쉬이트이다. 라미네이트(204)는 증착등을 통해 전류 콜렉터(208)상에 리튬을 침전시켜 형성된다. 층(206)처럼 층(210)은 최종 캡슐화된 전극에 있는 리튬의 일부만을 포함한다. 그러므로 제 1 구체예의 층(18)만큼 두껍지 않다.

따라서, 전극(200)은 하부층으로서 전류 콜렉터, 상부층으로서 단일 이온 전도성 보호층, 전류 콜렉터와 보호층 사이에 샌드위치된 리튬 금속층을 포함한다.

도 2b 는 본 발명의 제 3 구체예를 보여준다. 이 구체예에서 두 개의 라미네이트로부터 캡슐화된 전극이 형성된다: 전류 콜렉터 라미네이트(202)(제 2 구체예와 유사한)와 전해질 라미네이트(254). 제 2 구체예에서처럼 두 개의 라미네이트 각각은 리튬 "서브-층"형태로 전극 리튬의 일부를 포함한다. 공정동안 두 개의 라미네이트는 정렬되어서 두 개의 리튬 서브-층이 서로 대면하고 결합된다.

전해질 라미네이트(254)는 스퍼터링, 화학 증착 등에 의해서 유리층(258)을 침전시킬 기질 역할을 하는 전해질층(256)을 포함한다. 증착등에 의해 유리층(258)상에 리튬 서브-층(260)이 침전된다. 전해질층(256)은 후속 제조될 배터리 셀에서 전해질로 작용한다. 따라서 전해질층은 셀에 적합한 전해질 물질(예, 폴리머 전해질 또는 겔화가능한 폴리머)로 제조되어야 한다. 유리층(256)은 보호층으로서 웹 캐리어 기질(캐리어(14))이 아니라 전해질 기질상에 형성된 측면을 제외하면 제 1 및 제 2 구체예의 유리층(16)과 유사하다. 추가로 이 구체예에서 이형제는 불필요하다. 왜냐하면 음극과 전해질을 둘다 포함한 부분 완성된 셀 형성이 목적이기 때문이다.

전해질 라미네이트(254)는 용이한 웹 취급을 위해 캐리어 웹(262)을 포함한다. 한 구체예에서 전해질층(256)은 매우 얇고 (2마이크론 크기)캐리어 물질(예, 10-20μm 두께의 PET)로부터 탈형될 수 있다. 캐리어 웹(262)은 다른 구체예의 캐리어(14)성질을 가질 수 있다.

제 3 구체예에서 제조된 최종 구조물은 하부층으로서 전해질층, 상부층으로서 전류 콜렉터, 전류 콜렉터에 부착된 리튬 금속층, 전해질층에 부착된 보호층을 포함한다. 보호층과 리튬 금속층은 서로 부착된다.

제 3 구체예에서 이형제층이 불필요하므로 구리 스퍼터링 단계가 제거된다. 전해질층은 웹상에서 쉽게 취급될 수 있는 두께(10-20 $\mu$ m)를 가질 수 있다. 혹은, 더 두꺼운 이형가능한 쉬이트 상에 폴리머가 매우 얇게 배치된다(예, 12 $\mu$ m PET 상에 1 $\mu$ m의 폴리머 전해질).

도2a 및 2b의 공정은 진공하에서 연속으로 수행된다. 두 경우에 보호층 라미네이트와 전류 콜렉터 라미네이트가 초기에 형성되고 이후에 결합되어서 단일 캡슐화된 전극을 형성한다. 결합은 두 라미네이트를 롤러를 통해 통과시킴으로써 이루어진다. 물론 두 라미네이트가 한 배치 공정에서 결합될 수 있다.

3가지 구체예에 따라 제조된 캡슐화된 전극에서 전류 콜렉터는 주변 환경에 노출되는 제 1 표면과 리튬층에 친밀하게 접촉하는 제 2 표면을 포함한다. 리튬층은 전류 콜렉터와 계면을 형성하는 제 1 표면과 보호층에 접촉된 제 2 표면을 포함한다. 보호층은 리튬층의 제 2 표면과 접촉하는 제 1 표면과 주변 환경에 노출되는 제 2 표면을 포함한다. 리튬층 표면에 있는 계면은 충분히 연속적이어서 주변 환경에서 나온 습기, 공기, 전해질 및 기타 작용제가 리튬 금속과 접촉하는 것을 방지한다. 추가로, 리튬과 전류 콜렉터의 계면은 저저항 전자 접촉을 제공해야 한다. 마지막으로 리튬과 보호층의 계면은 저저항 이온 접촉을 제공해야 한다. 제 3 구체예에서 최종 구조물은 전극/전해질 라미네이트로서 전해질층은 보호층 외면에 부착되어 친밀한 저저항 이온 접촉이 이루어진다.

본 발명에서 사용되는 전류 콜렉터는 리튬과 합금되지 않는 물리적으로 단단한 재료층을 형성한다. 전류 콜렉터는 전자 전도성이며 대기에 있는 수분, 가스(산소, 이산화탄소), 전해질, 배터리 제조 전, 동안 및 후 마주치는 다른 작용제에 대해 비반응성이다. 전류 콜렉터로서 유용한 재료는 구리, 니켈, 스텐레스강, 아연, 크롬, 및 이들의 합금이다. 전류 콜렉터는 합금되어서도 쉽게 이동해서도 안된다. 그렇지 않으면 리튬층의 전기화학적 성질에 악영향을 미친다. 전류 콜렉터 재료는 리튬이 교대로 도금되고 전기분해에 의해 소모되는 충전 및 방전 사이클 동안 재분배되지 않는다. 전류 콜렉터의 두께는 형성 재료에 달려있다. 많은 구체예에서 전류 콜렉터는 1 내지 25 $\mu$ m, 특히 6 내지 12 $\mu$ m의 두께를 가진다.

또다른 구체예에서 전류 콜렉터는 금속화된 플라스틱층으로서 제공된다. 이 경우에 전류 콜렉터는 독립된 전류 콜렉터보다 훨씬 얇아질 수 있다. 예컨대 플라스틱상의 금속층은 500Å 내지 1 $\mu$ m 두께이다. 이러한 전류 콜렉터에서 사용되는 적당한 플라스틱 지지층은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리염화비닐(PVC), 폴리올레핀, 폴리이미드를 포함한다. 이러한 플라스틱 기질상에 놓인 금속층은 리튬에 대해 불활성이며(즉, 리튬과 합금되지 않으며)위에서 열거된 재료(구리, 니켈, 스텐레스강, 아연)를 포함한다. 이러한 디자인의 한가지 장점은 전극용으로 비교적 가벼운 지지/전류 콜렉터를 형성한다는 점이다.

또다른 구체예에서, 전류 콜렉터는 제 2 보호층인 전자 비-전도성 외부층으로 코팅된다. 이 경우에 전류 콜렉터 또는 터미널은 리튬 전극에 고정되어야 한다. 이것은 보호층 너머 연장되는 금속 탭 또는 다른 전자 전도성 부재 형태를 가진다.

전류 콜렉터는 전통적인 전류 콜렉터 제조기술에 의해 제조될 수 있다. 제 2 및 제 3 구체예에서 전류 콜렉터는 시판 금속 또는 금속화된 플라스틱 쉬이트로서 제공될 수 있다. 이러한 전류 콜렉터의 표면은 전극 광택처리, 연마 또는 세정과 같은 표준 기술에 의해 처리된다. 전류 콜렉터의 표면은 그 위에 후속 침전된 보호유리층의 두께보다 매끈해야 한다. 예컨대 마이크로미터 크기의 표면 거칠기를 갖는 전류 콜렉터는 1000Å 유리층 침전에 적합하지 않다. 다른 한편 1 $\mu$ m 정도의 표면 거칠기를 갖는 전류 콜렉터는 5 $\mu$ m 두께의 유리층 침전에 적합하다.

전류 콜렉터는 기질상에 금속 증발, 기질상에 금속의 물리적 또는 화학적 증착과 같은 기술에 의해 형성될 수 있다. 이러한 공정은 전극 제조를 위한 연속공정의 일부로서 수행될 수 있다. 연속공정의 각 단계는 진공하에서 수행된다.

보호층은 셀 사이클링 동안 전극의 리튬 금속을 보호하는 역할을 한다. 보호층은 전해질의 공격으로부터 리튬 금속을 보호하며 수지상 돌기 및 이끼진 침전물 형성을 감소시켜야 한다. 추가로 보호층은 주변 환경에서 나온 작용제에 대해 불투과성이어야 한다. 따라서 보호층은 공기, 습기, 전해질, 및 외부 작용제를 금속층에 침투시키는 기공, 결합 및 기타 경로가 없어야 한다. 이러한 측면에서 보호층에 필요한 보호성질을 부여하는데 제조방법, 조성, 두께가 모두 중요하다.

보호층은 주변 습기, 이산화탄소, 산소 등에 대해 불투과성이어서 리튬 전극 가공에 전형적으로 사용되는 정교한 건조 박스 조건이 없이도 주변 조건하에서 리튬전극이 취급될 수 있다. 보호층은 리튬(또는 기타활성금속)을 잘 보호하기 때문에 본 발명의 전극/전해질 복합체와 전극은 매우 긴 배터리 저장수명을 가질 수 있다. 따라서 본 발명은 음극을 포함한 배터리 뿐만 아니라 미사용된 음극과 전극/전해질 라미네이트를 대상으로 한다. 이러한 음극과 전극/전해질 라미네이트는 쉬이트, 롤, 스택 형태로 제공될 수 있다. 궁극적으로 이들은 다른 배터리 성분과 집적되어서 배터리를 형성한다. 본 발명 배터리의 개선된 안정성은 제조절차를 크게 단순화시킨다.

보호층은 리튬 이온은 전도하지만 다른 이온은 전도하지 못하는 유리 또는 비정질 재료이어야 한다. 다시 말하자면 보호층은 단일 이온 도체이어야 한다. 보호층은 고려중인 셀에 사용되는 전압 범위에서 안정적이어야 한다. 또한 보호층은 적어도 셀의 전압 범위 내에서 전해질에 대해 화학적으로 안정적이어야 한다. 마지막으로 보호층은 리튬 이온에 대해 고 이온 전도성을 가져야 한다.

보호층은 캐리어 또는 전해질상에 직접 형성될 수 있다. 보호층은 물리증착 및 화학증착과 같은 기술에 의해 이들 기질상에 침전될 수 있다. 한 구체예에서 보호층은 플라즈마 증진 화학 증착(PECVD)에 의해 침전된다. 물리 증착 공정의 예는 스퍼터링과 증발(예, 전자비임 증발)을 포함한다. PECVD기술은 음극용 보호코팅이란 명칭으로 1998, 5, 19 출원된 미국특허출원 09/086,665에서 발표된다.

위에서 발표된 리튬층은 음극으로서 기능을 할 수 있는 모든 금속 또는 금속 혼합물로 대체될 수 있다. 그러나, 본 발명의 보호층은 알칼리금속 및 알칼리토금속과 같은 고반응성 금속 보호에 가장 널리 사용된다. 본 발명 전극에 사용된 금속층의 두께는 셀 구성, 필요한 셀 용량, 사용된 금속에 따라 좌우된다. 많은 응용분야에서 금속층 두께는 1 내지 100 $\mu$ m이다.

한 구체예에서 음극 재료는 리튬 또는 나트륨과 같은 금속이나 이들 중 하나와 다른 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 합금을 포함한다. 선호되는 합금은 리튬 알루미늄 합금, 리튬 실리콘 합금, 리튬 주석 합금, 나트륨 납 합금(예, Na<sub>4</sub>Pb)을 포함한다. 기타 금속 전극 재료는 마그네슘과 같은 알칼리토금속과 이들과 아연 및 납과 같은 전이금속과 알루미늄의 합금을 포함할 수 있다. 보호층은 상용성 재료로 제조되어야 한다. 재료는 음극에 있는 전기화학적 활성금속의 이온에 대해 전도성이어야 한다.

3 구체예에서처럼 전극이 전해질층을 포함한 라미네이트로서 형성된다면 전해질은 상용성 고체상태 전해질 또는 겔화 가능한 재료이어야 한다. 일반적으로 고체 상태 재료는 폴리머 재료이다. 폴리머 전해질의 예는 폴리에테르, 폴리이민, 폴리티오에테르, 폴리포스파젠, 및 적절한 전해질 염이 첨가된 폴리머 블렌드, 혼합물 및 공중합체를 포함한다. 선호되는 폴리에테르는 폴리알킬렌 옥사이드, 특히 폴리에틸렌 옥사이드이다. 또한 전해질층은 베타-알루미나형 재료와 같은 세라믹 또는 유리일 수 있다. 그 예는 나트륨 베타 알루미나, Naisicon 또는 Lisicon 유리 또는 세라믹을 포함한다. 한 구체예에서 제 1 구체예 또는 제 2 구체예의 보호층은 구 자체가 전해질로서 작용할 수 있도록 충분한 두께로 제조된다.

겔화 가능한 재료가 사용될 경우 적당한 용매에 혼합될 때 겔상태 전해질로 전환가능해야 한다. 겔화 가능한 재료는 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF), 또는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)를 포함한다.

### 보호층 조성

보호층은 음극 금속 이온에 대해 전도성인 유리 또는 비정질 재료로 구성된다. 보호층은 황전극 방전시 발생된 S<sub>8</sub><sup>2-</sup>(또는 다른 양극 사용시 발생된 음이온)과 같은 음이온이나 리튬 퍼클로레이트 해리시 발생한 퍼클로레이트 이온과 같은 전해질 내 존재하는 음이온을 전도하지 못한다.

필요한 이온 전도성을 제공하기 위해서 보호층은 음극 금속 양이온과 같은 이동성 이온을 포함한다. 수많은 단일 이온 도체가 알려진다. "변성제"부위와 "네트워크 형성제"부위를 포함하는 유리가 적합하다. 변성제는 활성 금속의 산화물(즉, 보호층이 전도성이 되는 금속 이온)일 수 있다. 네트워크 형성제는 폴리머 산화물 또는 황화물이다. 예컨대 리튬 실리케이트 유리 2 Li<sub>2</sub>O·1 SiO<sub>2</sub> 와 나트륨 보로실리케이트 유리 2 Na<sub>2</sub>O·1 SiO<sub>2</sub>·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 있다.

본 발명에서 사용되는 변성제/네트워크 형성제 유리는 일반식(M<sub>2</sub>O)X(A<sub>n</sub>D<sub>m</sub>)이며, M 은 알칼리 금속, A 는 붕소, 알루미늄, 실리콘 또는 인이고, D 는 산소 또는 황이다. n과 m 은 A 의 원자가에 달려 있다. X는 유리의 필요한 성질에 달려있는 계수이다. 일반적으로 유리의 전도성은 X 가 감소하면 증가한다. 그러나 X 값이 너무 작으면 변성제 및 네트워크 형성제의 분리된 상이 나타난다. 유리는 단일상으로 유지되어야 하므로 X 값이 주의깊게 선택되어야 한다.

최고의 M<sub>2</sub>O 농도는 네트워크 형성제의 완전 이온성 염의 화학양론을 생성하는 것이다. 예컨대 SiO<sub>2</sub>는 폴리머형 공유결합 물질이다; Li<sub>2</sub>O가 실리카에 첨가될 때 O-O 결합이 깨져서 Si-O Li<sup>+</sup>가 생성된다. 완전 이온성 화학양론에서 Li<sub>2</sub>O의 첨가가 한정되므로, 실리카의 경우에 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 또는 2Li<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>(Li<sub>2</sub>O-0.5SiO<sub>2</sub>)이다. 이러한 화학양론을 넘어서 Li<sub>2</sub>O의 첨가는 Li<sub>2</sub>O와 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>의 상분리를 가져온다. 유리 조성물의 상분리는 완전 이온성 조성이 되기 이전에 일어나지만, 이것은 유



리의 열이력에 의해 좌우되며 화학양론으로부터 계산될 수 없다. 그러므로 열이력에도 불구하고 이를 초과하면 상분리가 일어나는 최대값으로서 이온 한계가 결정된다. 모든 네트워크 형성제에 대해서 이온 한계가 계산될 수 있다. 즉,  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ,  $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{AlO}_3$  또는  $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , 명백히 최적의 X값은 사용된 변성제 및 네트워크 형성제에 의해 좌우된다.

변성제의 예는 산화리튬( $\text{Li}_2\text{O}$ ), 황화리튬( $\text{Li}_2\text{S}$ ), 셀렌화 리튬( $\text{Li}_2\text{Se}$ ), 산화 나트륨( $\text{Na}_2\text{O}$ ), 황화나트륨( $\text{Na}_2\text{S}$ ), 셀렌화 나트륨( $\text{Na}_2\text{Se}$ ), 산화칼륨( $\text{K}_2\text{O}$ ), 셀렌화 칼륨( $\text{K}_2\text{Se}$ ), 및 이의 조합을 포함한다. 네트워크 형성제의 예는 이산화실리콘( $\text{SiO}_2$ ), 황화실리콘( $\text{SiS}_2$ ), 셀렌화 실리콘( $\text{SiSe}_2$ ), 산화붕소( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), 황화붕소( $\text{B}_2\text{S}_3$ ), 셀렌화 붕소( $\text{B}_2\text{Se}_3$ ), 산화알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 황화알루미늄( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ), 셀렌화 알루미늄( $\text{Al}_2\text{Se}_3$ ), 오산화인( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 오황화인( $\text{P}_2\text{S}_5$ ), 오셀렌화인( $\text{P}_2\text{Se}_5$ ), 사산화인( $\text{PO}_4$ ), 사황화인( $\text{PS}_4$ ) 및 사셀렌화인( $\text{PSe}_4$ )을 포함한다.

두-부분 보호 유리의 "도핑된" 버전도 사용될 수 있다. 도핑제는 유리가 전도성이 되는 이온의 할로겐화물이다. 예컨대 요오드화 리튬( $\text{LiI}$ ), 염화리튬( $\text{LiCl}$ ), 브롬화리튬( $\text{LiBr}$ ), 요오드화 나트륨( $\text{NaI}$ ), 염화나트륨( $\text{NaCl}$ ), 브롬화나트륨( $\text{NaBr}$ )이 있다. 이와 같이 도핑된 유리는 일반식( $\text{M}_2\text{O}$ )X( $\text{A}_n\text{D}_m$ )Y(MH)를 가지며, Y는 계수이고 MH는 금속할로겐화물이다.

유리에 금속 할로겐화물의 첨가는 유리에 금속산화물이나 네트워크 형성제를 첨가하는 것과 매우 다르다. 네트워크 형성제 첨가의 경우에 유리의 공유결합성은 형성제 첨가량이 증가하면 감소되므로 유리는 더욱 이온성이 된다. 금속할로겐화물의 첨가는 용매(변성제/형성제 유리)에 염(MH)을 첨가하는 것이다. 유리에서 금속할로겐화물(MH)의 용해도는 유리의 열이력에 달려있다. 일반적으로 유리의 이온 전도성은 상분리점까지는 도핑제(MH)농도가 증가하면 증가한다. 그러나 매우 높은 농도의 MH 도핑제는 유리를 흡습성이 되게 해서 배터리 전해질에 있는 잔류수에 의해 공격받기 쉽게 되므로 할로겐화물 농도가 음극 표면으로부터 거리의 함수로서 감소하는 계면을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 할로겐화물 도핑된 유리의 일례는  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{YLiCl} \cdot \text{XB}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZSiO}_2$  이다.

본 발명에서 보호층으로서 다른 단일 이온 도체 유리가 사용될 수도 있다. 일례는 LiPON으로 알려진 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드 유리이다("A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte : Lithium Phosphorus Oxynitride," J. Electrochem. Soc., 144, 524 (1997)). 예시적인 LiPON조성은  $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.5}$  이다. 다른 유리 필름의 예는  $6\text{LiI} - \text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{S}_5$ 와  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{LiCO}_3 - \text{Li}_2\text{PO}_4$ 를 포함한다.

두께에 있어서 보호층(18)은 금속전극을 효과적으로 보호하면서 가능한 얇아야 한다. 층이 얇을수록 다양한 이점을 가진다(신축성 및 저 이온 저항). 층이 너무 두꺼우면 전극을 구부릴 경우 보호층이 균열 또는 손상된다. 그러나 전해질 또는 공격성 이온이 아래에 놓인 알칼리금속과 접촉하는 것을 방지하도록 보호층은 충분히 두꺼워야 한다. 적절한 두께는 침전 공정에 따라 좌우된다. 침전공정이 고품질 보호층을 생성한다면 꽤 얇은 층이 사용될 수 있다. 고품질 보호층은 매끈하고 연속적이며 리튬 금속이나 전해질에서 나온 유해 작용제에 경로를 제공할 수 있는 기공 또는 결함이 없다.

수많은 보호층에서 최적의 두께는 50Å 내지 5 μm, 특히 100 내지 3000Å, 더더욱 500 내지 2000Å이다. 많은 고품질 보호층에서 최적의 두께는 약 1000Å이다.

추가로 보호층 조성물은 고유한 고 이온 전도성 ( $10^{-8}$  내지  $10^{-2}(\text{옴} \cdot \text{cm})^{-1}$ )을 가져야 한다. 비교적 양호한 품질의 얇은층이 침전될 수 있다면 비교적 저 전도성을 갖는 재료가 적합할 수 있다. 그러나 적절한 보호를 위해 비교적 두꺼운 층이 필요하면 보호층 조성물은 꽤 높은 전도성을 가져야 한다.

## 배터리 디자인

본 발명의 배터리는 셀성분과 셀을 조립하는 다양한 공지 공정에 따라 구축될 수 있다. 일반적으로 본 발명은 모든 셀 구성에서 응용될 수 있다. 정확한 구조는 배터리 유닛의 용도에 좌우된다. 예컨대 다공성 격리판이 있는 박막, 박막 폴리머 라미네이트, 젤리 롤(즉, 나선형으로 감긴)프리즘형 셀, 코인형 셀이 있다.

일반적으로 본 발명의 음극을 사용하는 배터리가 전해질을 써서 제조된다. 그러나 보호층 자체가 고체 상태 전해질 역할을 할 수 있다. 별도의 전해질이 사용되면 전해질은 액체, 고체(예, 폴리머) 또는 겔 상태로 존재한다. 전해질은 음극과 함께 단일 구조물(예, 라미네이트)을 형성할 수 있다. 이러한 단일 구조물은 고체 또는 겔상 전해질을 사용한다.

음극은 양극으로부터 이격되며 두 전극은 전해질 격리판과 물질 접촉한다. 전류 콜렉터는 음극 및 양극과 접촉하여 전류가 외부 회로에 의해 인출될 수 있다. 전형적인 셀에서 모든 성분은 플라스틱과 같은 적절한 케이싱에 밀봉되며 단지 전류 콜렉터만 케이싱 너머로 연장된다. 따라서 음극에 있는 나트륨 또는 리튬과 같은 반응성 원소와 기타 셀 원소가 보호된다.

도 3에서 본 발명에 따른 셀(310)은 전자 전도성 재료로 형성된 음의 전류 콜렉터(312)를 포함한다. 전류 콜렉터는 셀 터미널(도시안됨)과 전류 콜렉터(312)가 부착된 음극(314)(리튬과 같은)간에 전자를 전도하는 역할을 한다. 음극(314)은 리튬이나 기타 유사한 반응성 재료로 제조되며 전류 콜렉터(312) 맞은편에 형성된 보호층(308)을 포함한다. 음극(314)나 보호층(308)은 전해질 영역(316)에 있는 전해질과 접촉한다. 전해질은 액체, 젤 또는 고체(폴리머)이다. 도 3에서 설명을 간단히 하기 위해서 전해질은 "액체 전해질" 또는 "전해질"이라 칭할 것이다. 고체 전해질의 예는 폴리에틸렌 옥사이드이다. 젤 전해질의 예는 비양성자성 용매와 같은 상당량의 액체를 함유한 폴리에틸렌 옥사이드이다.

영역(316)에서 격리판은 양극과 음극간의 전자적 접촉을 방지한다. 양극(318)은 음극(314) 맞은편에서 격리판층(316)의 면에 맞닿는다. 전해질 영역(316)은 전자 절연체이며 이온 도체이기 때문에 양극(318)은 음극에 이온 연결되지만 전자적으로는 절연된다. 전해질 영역(316) 맞은편의 양극(318)면은 양의 전류 콜렉터(320)에 부착된다. 전류 콜렉터(320)는 양의 셀 터미널(도시안됨)과 양극(318)간에 전자연결을 제공한다.

양극에 전류 연결을 제공하는 전류 콜렉터(320)는 셀의 전기화학적 환경에서 분해에 의해 내성이 있어야 하며 방전 및 충전 동안 불변으로 유지되어야 한다. 한 구체예에서 전류 콜렉터는 알루미늄 또는 스텐레스강과 같은 전도성 재료로 된 쉬이트이다. 전류 콜렉터상에 직접 형성시키거나 전류 콜렉터상에 예비형성된 전극을 압축함으로써 양극이 전류 콜렉터에 부착될 수 있다. 전류 콜렉터상에 직접 형성된 양극 혼합물은 양호한 접착력을 가진다. 양극 필름은 발포된 금속 쉬이트상에 주조 또는 압출될 수도 있다. 혹은 크립프-시일링, 금속 분무, 스퍼터링 또는 기타 공지기술에 의해 양극에 금속 도선이 부착될 수 있다. 일부 양극은 전극사이에 샌드위치된 전해질 격리판과 함께 압축될 수 있다. 양극과 금속 용기간에 양호한 전기 전도성을 제공하기 위해서 탄소 또는 알루미늄 분말 또는 섬유나 금속 메쉬로 된 전자 전도성 매트릭스가 사용될 수 있다.

격리판은 전해질 칸막이(316)의 전부 또는 일부를 점유한다. 격리판은 펠트, 종이 또는 미소다공성 플라스틱 필름과 같은 고다공성/투과성 재료로 구성된다. 격리판은 셀내 전위하에서 전해질과 기타 셀 성분에 의한 공격에 내성이 있어야 한다. 격리판의 예는 유리, 플라스틱, 세라믹 및 다공성 부재를 포함한다. 한 구체예에서 격리판은 Celgard 2300 또는 Celgard 2400(Hoechst Celanese of Dallas, Texas)이다.

또다른 구체예에서 격리판이 사용되지 않는다. 음극상의 보호층이 양극과 음극이 서로 접촉하는 것을 방지하는 격리판 역할을 한다. 이러한 경우에 보호층은 인성이 있어야 한다. 보호층은 비교적 두껍고 균열 및 마모에 내성이 있는 재료로 제조될 수 있다.

한 구체예에서 셀은 "박막" 또는 "박막" 셀이다. 이러한 셀은 비교적 얇은 전극과 전해질 격리판을 가진다. 양극은 300 $\mu$ m 미만, 특히 150 $\mu$ m 미만, 더더욱 100 $\mu$ m 미만의 두께를 가진다. 음극 역시 100 $\mu$ m 미만의 두께를 가지며 전해질 격리판(완전 조립된 셀에서)은 100 $\mu$ m 미만, 특히 40 $\mu$ m미만의 두께를 가진다.

본 발명은 리튬 또는 다른 알칼리 금속과 같은 고반응성 음극을 사용하는 배터리 시스템에 사용될 수 있다. 예컨대 리튬 금속 또는 리튬 이온 배터리에 사용되는 모든 양극이 사용될 수 있다. 이들은 리튬 망간 산화물, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 바나듐 산화물을 포함한다. 리튬 코발트 니켈 산화물과 같은 이들 화합물의 혼성 산화물이 사용될 수도 있다. 본 발명 전극의 응용분야는 리튬-황 배터리이다.

상기 실시예들이 재충전식 배터리에 관계하지만 본 발명은 일차 배터리에서도 응용될 수 있다. 이러한 일차 배터리의 예는 리튬-망간 산화물 배터리, 리튬-(CF)<sub>x</sub> 클로라이드 배터리, 리튬 이산화황 배터리 및 리튬 요오드 배터리를 포함한다. 한 구체예에서 이들 일차 배터리는 방전 상태에서 형성된다. 즉, 리튬이 즉석에서 음극에 도금된다. 이 구체예에서 일차 전지는 저장 및 운송단계동안 유리 리튬이 존재하지 않으므로 매우 긴 저장 수명을 가진다.

보호층과 리튬 이온 배터리 사용과 유사한 방식으로 반응성 리튬 금속 전극 사용을 가능하게 한다. 리튬 이온 배터리는 금속 리튬 배터리보다 긴 사이클 수명과 양호한 안전성 때문에 개발되었다. 금속 리튬 배터리의 비교적 짧은 사이클 수명은 전해질을 가로질러 양극까지 리튬 전극으로부터 성장하는 리튬 수지상 돌기의 형성 때문인데, 이것은 전지를 단락시킨다.

이러한 단락회로는 전지를 작동 불능이 되게 하고 심각한 안전성 문제를 일으킨다. 본 발명의 보호층은 수지상물기의 형성을 방지함으로써 금속 리튬 배터리의 사이클 수명과 안전성을 향상시킨다. 게다가 본 발명의 배터리는 리튬 이온을 전도할 탄소 개재 매트릭스를 필요로 하지 않으므로 리튬 이온 배터리보다 성능이 양호하다. 탄소 매트릭스는 전기화학적 에너지를 제공하지 못하기 때문에 중량만을 증가시키며 배터리 에너지 밀도를 낮춘다. 본 발명은 탄소 개재 매트릭스를 사용하지 않으므로 지금까지 연구된 금속 리튬 배터리보다 양호한 사이클수명 및 안전성을 제공하면서 종래의 리튬 이온 배터리보다 에너지 밀도가 높다. 추가로 본 발명의 리튬 금속 배터리는 리튬 이온 배터리"형성"과 관련된 큰 비가역적 용량 손실이 없다.

## 리튬-황 배터리

1997. 11. 11 허여된 미국특허 5,686,201(Chu)과 1997. 10. 10 출원된 미국특허출원 08/948,969에 황 양극 및 금속-황 배터리가 발표된다. 황 양극은 이론적으로 완전 충전된 상태로 황과 전자 전도성 재료를 포함한다. 특정 방전 상태에서 양극은 음극에서 발견되는 금속의 황화물과 폴리황화물을 포함한다. 한 구체예에서 완전 충전된 전극 역시 이러한 황화물 또는 폴리황화물을 약간 포함할 수 있다.

양극은 황과 전자 전도성 재료간에 전자를 쉽게 이동시키며 전해질과 황간에 이온을 이동시키도록 제조된다. 따라서 여러 사이클 이후에도 높은 황 활용성이 실현된다. 따라서 여러 사이클 이후에도 높은 황 활용성이 실현된다. 리튬-황 배터리가 고체 또는 겔 상태 전해질을 사용할 경우에 양극은 전자도체(예, 탄소)와 이온 도체(예, 폴리에틸렌 옥사이드)를 황 전기활성물질에 추가적으로 포함해야 한다. 배터리가 액체 전해질을 사용하면 양극은 황 전기활성 물질에 추가적으로 전자 도체만을 필요로 할 수 있다. 전해질 자체가 전극을 투과해서 이온 도체로서 작용한다. 액체 전해질 전지의 경우에 배터리 디자인은 두가지 형태를 가진다: (1) 모든 황(원소 황, 양극의 폴리 황화물 및 황화물)이 전해질 용액에 용해되며(단상 양극) (2) 황이 고체상과 액체상 사이에 분배된 형태(때로는 침전된).

본 발명의 금속-황 배터리 셀이 액체 전해질을 포함할 때 전해질은 황 방전 생성물의 전부 또는 대부분을 용액에 유지하여 전기화학 반응에 이용해야 한다. 따라서 이들은 리튬 황화물과 저분자량의 폴리황화물을 용해시킨다. 한 구체예에서 전해질 용매는 반복단위( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ )를 가진다. 이것은 글라임 또는 관련 혼합물일 수 있다. 이러한 용매는 리튬을 강하게 배위 결합시켜 리튬-황 배터리의 방전 생성물의 용해도를 증가시킨다. 적당한 액체 전해질 용매는 미국특허출원 08/948,969에 상술된다.

본 발명의 전해질 용매는 공용매를 포함할 수 있다. 이러한 추가 공용매의 예는 술포란, 디메틸술포, 디알킬 카보네이트, 테트라히드로퓨란(THF), 디옥소란, 폴리프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디메틸 카보네이트(DMC), 부티로락톤, N-메틸피롤리딘, 디메톡시에탄(DME 또는 글라임), 헥사메틸포스포아미드, 피리딘, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디에틸포름아미드, 디메틸술포사이드, 테트라메틸우레아, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 트리부틸포스페이트, 트리메틸포스페이트, N,N,N',N'-테트라에틸술포아미드, 테트라에틸렌디아민, 테트라메틸프로필렌디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 메탄올, 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 니트로메탄, 트리플루오로아세트산, 트리플루오로메탄술포산, 이산화황, 3불화 붕소 또는 이러한 액체의 조합을 포함한다.

본 발명에서 사용되는 보호층은 황화물과 폴리황화물과 잘 작용하면서 리튬을 공격할 수 있는 전해질 용매의 사용을 가능하게 한다. 이러한 범주의 용매는 디에틸 아민, 에틸렌 디아민, 트리부틸 아민과 같은 아민용매와 디메틸아세트아미드 및 헥사메틸포스포아미드(HMPA)와 같은 아미드 용매를 포함한다.

본 발명의 전해질 용매를 포함한 배터리 셀용 전해질염은 리튬 트리플루오로메탄술포네이트( $\text{LiN}(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2$ ), 리튬 트리플레이트( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ), 리튬 퍼클로레이트( $\text{LiClO}_4$ ),  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBFA}_4$ , 및  $\text{LiAsF}_6$  뿐만 아니라 음극 금속의 선택에 따라 해당 염, 예컨대 나트륨염을 포함한다. 위에서 표시된 대로 전해질염은 배터리 방전시 형성된 금속 황화물 또는 폴리황화물(예,  $\text{M}_{x/z}\text{S}$ ,  $x=0$  내지 2,  $z$ = 금속원자가)이 전해질염으로 작용할 수 있다는 점에서 본 발명 배터리 전지에 보충적이다.

본 발명의 배터리 셀은 고체상태 전해질을 포함할 수 있다. 예시적인 고체상태 전해질 격리판은 액체를 포함하지 않은 세라믹 또는 유리 전해질 격리판이다. 고체상태 세라믹 전해질 격리판의 예는 나트륨 베타 알루미늄과 같은 베타 알루미늄형 재료, Nasicon<sup>TM</sup> 또는 Lisicon<sup>TM</sup> 유리나 세라믹을 포함한다. 폴리머 전해질, 다공성 막, 또는 이의 조합은 비양성자성 유기 가소제 액체가 20% 미만의 액체를 함유한 고체 상태 전해질 격리판 형성을 위해 본 발명에 따라 첨가될 수 있는 전해질

격리판의 일례이다. 적당한 폴리머 전해질은 전해질염이 보조적으로 첨가된 폴리에테르, 폴리이민, 폴리티오에테르, 폴리포스파젠, 폴리머 블렌드, 혼합물 및 이의 공중합체를 포함한다. 선호되는 폴리에테르는 폴리알킬렌 옥사이드, 특히 폴리에틸렌 옥사이드이다.

겔상에서 전해질 격리판은 20중량% 이상의 유기 액체를 포함한다. 액체는 겔화제를 포함시켜 부동화된다. 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF) 또는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)와 같은 겔화제가 사용될 수 있다.

액체 전해질을 사용하는 시스템은 "폴리머"격리판을 가진 것으로 언급된다. 이러한 시스템은 본 발명의 내용내에서 액체 전해질 시스템이다. 이러한 시스템에서 사용된 막 격리판은 액체 전해질을 모세관 작용에 의해 작은 기공에 유지시키는 작용을 한다. 다공성 또는 미소다공성 네트워크는 액체 전해질을 유지시키는 영역을 제공한다. 이러한 격리판은 미국특허 3,351,495(W.R. Grace & Co.에 양도된)가 미국특허 5,460,904, 5,540,741 및 5,607,485(Bellcore에 양도된)에서 발표된다.

본 발명 셀의 완전 충전된 상태는 양극이 원소 황으로 완전 전환될 것을 요구하지 않는다.  $Li_2S_x$ ( $x$ 는 5이상)에서처럼 양극이 고산화형 리튬 폴리설파이드일 경우가 가능하다. 완전 충전된 양극은 또한 원소황과 함께 폴리황화물의 혼합물과 약간의 황화물을 포함할 수 있다. 충전동안 양극은 일반적으로 균일한 조성을 갖지 않는다. 즉, 황화물, 황 및 폴리황화물(다양한  $x$  값을 갖는)이 존재한다. 또한 전기화학적으로 활성이 있는 물질은 상당 비율의 "황"을 포함하지만 이것은 양극이 전기화학적 에너지를 배타적으로 황에 의존해야함을 의미하지는 않는다.

양극에서 전자 도체는 상호연결된 매트릭스를 형성하여서 양의 전류 콜렉터로부터 전자 도체내 임의의 지점으로 명백한 전류 경로가 있다. 이것은 반복된 사이클링의 경우에 전하 캐리어에 대한 접근성을 유지시키며 전기활성 자리의 활용성을 높게 한다. 이러한 전자 도체는 펠트 또는 종이와 같은 섬유질 재료일 수 있다. 적당한 재료의 예는 카본지(Lydall Technical Papers Corporation of Rochester, NH)와 흑연 펠트(Electrosynthesis Company, Lancaster, NY)을 포함한다.

황은 전자 전도성 재료를 함유한 복합체 매트릭스에 균일하게 분산된다. 본 발명의 황-기초 양극에서 (완전 충전된 상태에서) 전자도체에 대한 황의 중량비는 50:1, 특히 10:1, 더더욱 5:1이다. 이러한 비율에서 고려된 황은 침전된 황, 고체상 황 및 전해질에 용해된 황을 포함한다. 바인더에 대한 전자 도체의 중량비는 1:1 이상, 특히 2:1 이상이다.

복합체 황-기초 양극은 바인더, 전기축매(예, 프탈로시아닌, 메탈로센, 브리리언트 옐로우(등록번호 3051-11-4), Aldrich Catalog Handbook of Fine Chemicals; Aldrich Chemical Company, Inc., 1001 West Saint Paul Avenue, Milwaukee, WI), 계면활성제, 분산제(전극 성분의 균질성을 향상시키는), 리튬 음극을 보호할 보호층 형성 첨가제(예, 유기 황화합물, 인산염, 요오드화물, 요오드, 금속황화물, 질화물 및 불화물)와 같은 성능 개선 첨가제를 포함한다. 선호되는 바인더는 (1) 액체 전해질에서 팽윤되지 않으며 (2) 액체 전해질에 의한 황의 부분적인 습윤을 허용한다. 적당한 바인더는 Kynar(Elf Atochem, 필라델피아, PA); 폴리테트라플루오로에틸렌 분산물, 및 폴리에틸렌 옥사이드(예, 분자량이 900k 인). 다른 첨가제로는 화합물의 골격에 있는 이황화 결합을 사용하는 전기활성적 유기 이황화 화합물을 포함한다. 전기화학적 에너지는 화합물의 골격에 있는 이황화 결합을 가역적으로 파괴시킴으로써 발생된다. 본 발명에서 유용한 유기 이황화 화합물은 미국특허 5,833,048, 4,917,974(DeJonghe)와 미국특허 5,162,175(Visco)에 발표된다.

본 발명의 배터리 셀은 재충전식 "2차"셀일 수 있다. 한번만 방전하는 일차전지와 다르게 본 발명이 2차 전지는 2회 이상 방전과 충전을 반복한다. 본 발명의 2차 전지는 50회 이상 반복되며, 각 사이클은 10% 이상의 황 활용도(방전 단계동안 발생된 황g당 1575 mAh의 비율로 측정된)를 보인다. 특히 50회 이상 사이클에서 최소 20%, 더더욱 30%이상의 최소 황 활용도를 가진다. 또한 본 발명의 2차 전지는 2회 이상 사이클을 반복하며 각 사이클은 양극에 있는 황의 활용도가 50% 이상이다.

## 기타 구체예

본 발명은 발명의 명칭 "재충전식 양극"으로 1996, 7, 26 출원된 미국특허출원 08/686,609와 "재충전식 배터리 과충전 방지 시스템"으로 1997, 3, 19 출원된 미국특허출원 08/782,245에서 발표된 대로 과충전 방지를 시키는데 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

**청구항 1.**

- (a) 활성금속 이온에 대해 전도성인 불투과성층을 형성하는 유리질 또는 비정질 보호층을 기질상에 형성하고;
- (b) 보호층상에 제 1 활성금속층을 침전시키고;
- (c) 제 1 활성금속층상에 전류 콜렉터를 제공하는 단계를 포함하는 활성 금속 전극 제조방법.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서, 보호층이 형성되는 기질이 착탈식 웹 캐리어임을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 3.**

제 2 항에 있어서, 착탈식 웹 캐리어가 그 위에 보호층이 형성되는 구리, 주석, 아연, 알루미늄, 철 또는 이의 조합으로 구성된 층을 포함함을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 4.**

제 1 항에 있어서, 보호층이 형성되는 기질이 전해질임을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 5.**

제 항에 있어서, 보호층이 형성되는 기질이 폴리머형임을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 6.**

제 1 항에 있어서, 물리적 침전 공정 또는 화학 증착 공정에 의해 보호층이 기질상에 형성됨을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 7.**

제 1 항에 있어서, 활성금속이 리튬임을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 8.**

제 1 항에 있어서, 활성금속이 증발에 의해 침전됨을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 9.**

제 1 항에 있어서, 제 1 활성금속층상에 전류 콜렉터를 제공하기 이전에 전류 콜렉터상에 제 2 활성금속층을 형성하는 단계를 더욱 포함하는 제조방법.

**청구항 10.**

제 9 항에 있어서, 제 1 활성금속상에 전류 콜렉터를 제공하는 단계가 제 1 활성금속층에 제 2 활성금속층을 결합시키는 단계를 포함함을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 11.

제 1 항에 있어서, 보호층이 50Å 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가짐을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 12.

제 1 항에 있어서, 보호층이  $10^{-8}$  내지  $10^{-2}(\text{옴}\cdot\text{cm})^{-1}$ 전도도를 가짐을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 13.

제 1 항의 방법으로 형성된 활성금속 전극

#### 청구항 14.

제 13 항의 활성금속전극을 포함하는 배터리.

#### 청구항 15.

제 14 항에 있어서, 배터리가 리튬-황 배터리임을 특징으로 하는 배터리.

#### 청구항 16.

전류 콜렉터;

활성금속이온에 대해 단일 이온도체인 갭(gap) 없는 접착성의 불투과성층을 형성하는 유리질 또는 비정질 보호층;

전류 콜렉터와 보호층 사이에 제공된 활성금속층; 및 활성금속층 맞은편의 보호층상에 제공된 겔 또는 고체 전해질로 구성된 부분 완성된 배터리 셀.

#### 청구항 17.

제 16 항에 있어서, 전류 콜렉터가 금속층임을 특징으로 하는 배터리.

#### 청구항 18.

제 17 항에 있어서, 금속이 구리, 니켈, 스텐레스강 또는 아연에서 선택됨을 특징으로 하는 배터리.

#### 청구항 19.

제 16 항에 있어서, 전류 콜렉터가 금속화된 플라스틱 쉬이트임을 특징으로 하는 배터리 셀.

## 청구항 20.

제 16 항에 있어서, 보호층이 리튬 이온에 대해 전도성임을 특징으로 하는 배터리 셀.

## 청구항 21.

제 16 항에 있어서, 보호층이 리튬 실리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 알루미늄에이트, 리튬 포스페이트, 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드, 리튬 실리콘술파이드, 리튬 보로술파이드, 리튬 알루미늄노술파이드 또는 리튬 포스포술파이드를 포함함을 특징으로 하는 배터리 셀.

## 청구항 22.

제 16 항에 있어서, 보호층이 50Å 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가짐을 특징으로 하는 배터리 셀.

## 청구항 23.

제 22 항에 있어서, 보호층이 500 내지 2000Å의 두께를 가짐을 특징으로 하는 배터리 셀.

## 청구항 24.

제 16 항에 있어서, 보호층이  $10^{-8}$  내지  $10^{-2}(\text{옴}\cdot\text{cm})^{-1}$ 의 전도도를 가짐을 특징으로 하는 배터리 셀.

## 청구항 25.

제 16 항에 있어서, 겔 또는 고체 전해질이 폴리에테르, 폴리이민, 폴리티오에테르, 폴리포스파젠, 폴리머 블렌드 및 혼합물 또는 공중합체에서 선택됨을 특징으로 하는 배터리 셀.

## 청구항 26.

제 16 항에 있어서, 겔 또는 고체 전해질이 폴리알킬렌 옥사이드를 포함함을 특징으로 하는 배터리 셀.

## 청구항 27.

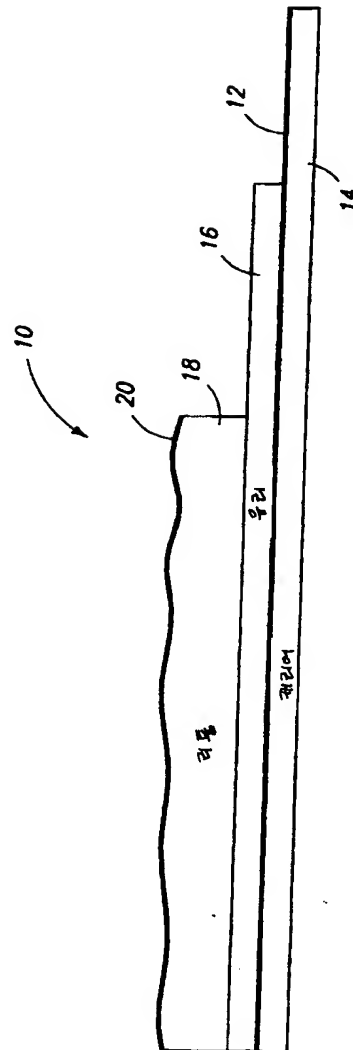
제 16항의 부분 완성된 배터리 셀을 포함하는 배터리 셀.

## 청구항 28.

제 27 항에 있어서, 배터리 셀이 리튬-황 배터리 셀임을 특징으로 하는 배터리 셀.

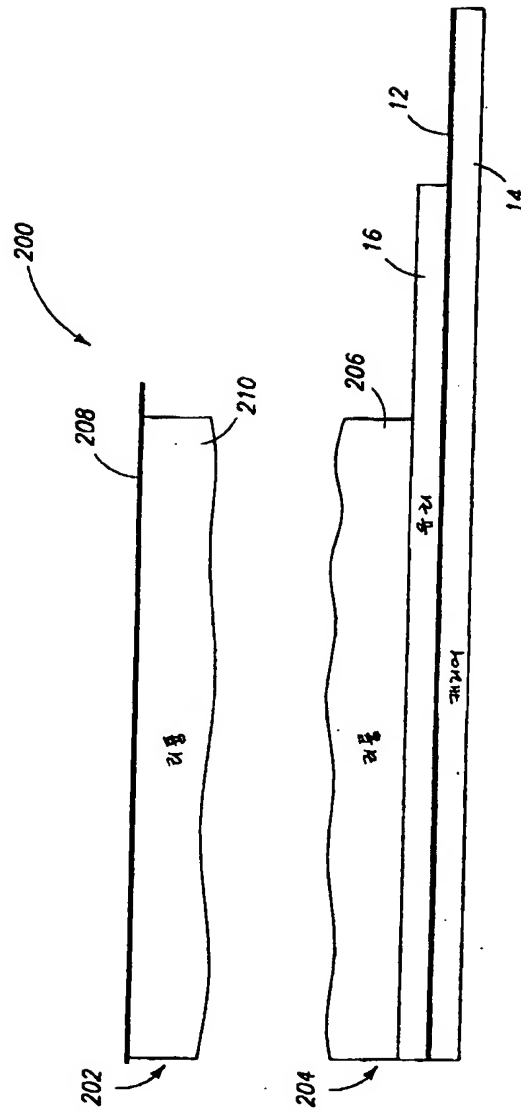
도면

도면 1

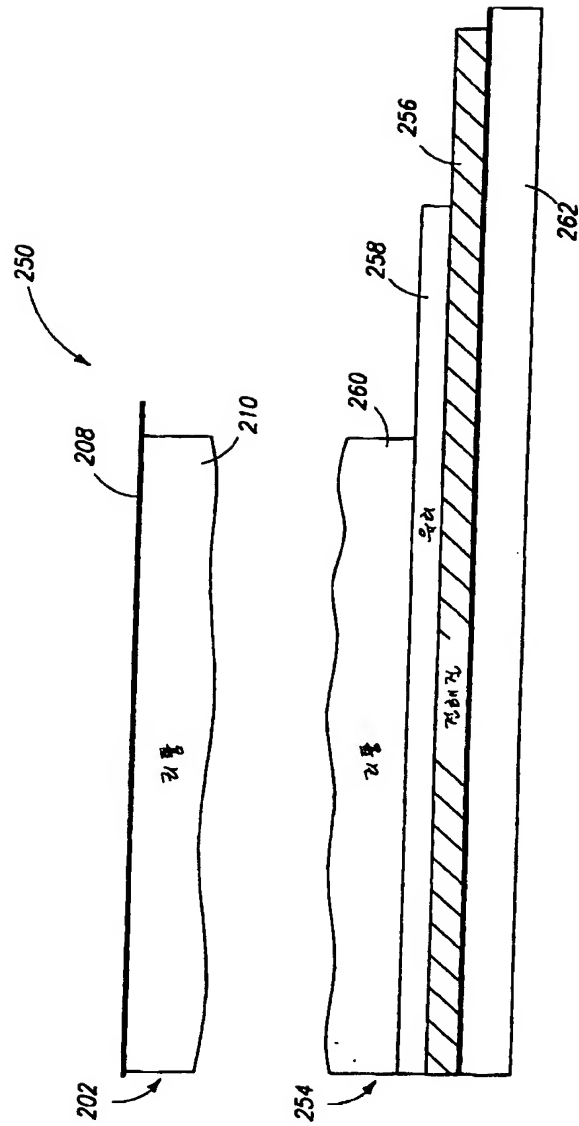




도면 2a



도면 20



도 13

